

УДК 665.637.8

**А. О. Шрубок, Е. И. Грушова**

Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА  
В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИКАТОРОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ**

Рассмотрены модификаторы, оказывающие каталитическое действие на процесс окисления нефтяного гудрона. В качестве модификаторов были изучены стеарат железа и соли кобальта. Концентрация модификаторов в нефтяном гудроне составляла до 5,0 мас. %. Определено влияние модификаторов нефтяного гудрона на кинетику процесса окисления. Установлены зависимости константы скорости окисления от продолжительности окисления для модификаторов-катализаторов. Показано, что модификаторы, содержащие соли металлов переменной валентности, могут оказывать на процесс окисления каталитическое и ингибирующее действие в зависимости от концентрации их в нефтяном сырье.

Продемонстрировано, что введение в нефтяное сырье модификаторов-катализаторов оказывает влияние на качественные характеристики окисленных битумов. Определены зависимости температуры размягчения от пенетрации для окисленных битумов из модифицированного и немодифицированного гудрона. В работе представлено сравнение окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья исследуемыми модификаторами-катализаторами в оптимальных концентрациях.

Анализ полученных кинетических кривых позволил установить следующее: наибольшее влияние на процесс окисления оказывает стеарат железа, позволяющий увеличить константу скорости процесса до 8,7 раз. Установлено, что введение кобальтсодержащих модификаторов позволяет улучшить термоокислительную стабильность получаемых окисленных битумов, снизить температуру хрупкости.

**Ключевые слова:** нефтяной гудрон, модификатор, окисление, кинетика, константа скорости.

**A. O. Shrubok, E. I. Grushova**

Belarusian State Technological University

**FEATURES OF LIQUID PHASE OXIDATION OF TAR  
IN THE PRESENCE OF MODIFIERS-CATALYSTS**

Modifiers that provide catalytic effect in the tar oxidation were considered. The use of iron stearate, cobalt salts as modifiers was studied. The modifier concentration in the tar amounted to 5.0% by weight. The tar modification effect on the oxidation kinetics was defined. The relationships between oxidation rate constants and oxidation time were analyzed for the modifiers-catalysts. It was demonstrated that modifiers which contained salts of metals with variable valence had the catalytic or inhibitory effect on the oxidation, depending on the modifier concentration in the tar.

It was shown that the addition of modifiers-catalysts effects on the quality characteristics of the oxidized bitumen. The relationships between softening point and penetration were determined for oxidized bitumen from the modified or unmodified tar. The article presents a comparison of oxidized bitumen derived from modified tar by modifiers-catalysts in the optimal concentration. modifier nature was the main factor determining the effectiveness of modifiers, which affected the structure of the oil system. Inhibitory and catalytic effects on the oxidation were executed by the addition of brown coal pyrolysis resins and oil shale pyrolysis resins, respectively.

Analysis of the kinetic curves allowed establishing the following: iron stearate had the greatest effect on the oxidation process, the effect allowed to increase rate constant to 8.7 times. It has been established that the addition of cobalt modifier can improve the thermal-oxidative stability of the oxidized bitumen.

**Key words:** tar, modifiers, oxidation, kinetics, the rate constant.

**Введение.** При производстве окисленных битумов для дорожных покрытий основной задачей, стоящей перед производителем, является выпуск недорогой и качественной продукции. Промышленная технология производства окисленных битумов ввиду ухудшающегося качества нефтяного сырья для процесса окисления не позволяет получать битумы необходимого ка-

чества. Современные тенденции развития науки и технологии связывают решение данной проблемы с разработкой эффективных способов воздействия на макросвойства системы за счет изменения ее микросвойств. При производстве окисленного битума эффективным и наименее затратным способом такого воздействия является регулирование свойств окислен-

ных битумов за счет использования модифицирующих добавок на различных этапах производственного процесса [1]. Поскольку основными факторами, влияющими на качественные показатели получаемых окисленных битумов, являются групповой состав исходного сырья и технологические параметры проведения окисления, то наибольший интерес представляет способ изменения качественных характеристик окисленных битумов за счет модификации исходного сырья.

Несмотря на наличие множества работ по модификации нефтяных систем, механизм и кинетика жидкофазного окисления модифицированного нефтяного сырья остаются малоизученными [1–3]. В связи с этим цель данной работы состояла в исследовании особенностей жидкофазного окисления модифицированного нефтяного сырья.

**Основная часть.** В качестве сырья процесса окисления использовали гудрон производства ОАО «Нафтан» (Беларусь) (табл. 1).

Таблица 1

Свойства исходного сырья – нефтяного гудрона (ОАО «Нафтан»)

Показатель	Значение
Относительная плотность, $\rho_{20}^{20}$	1,007
Температура н. к., °С	>450
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	>290
Температура размягчения, °С	34,3
Групповой состав, мас. %:	
– асфальтены	7,5
– масла	68,4
– смолы	24,1

Интенсификация процесса окисления и качественное преобразование полученных окисленных битумов осуществляли за счет введения в нефтяной гудрон модифицирующих добавок различной химической природы. Анализ литературных данных показал, что наибольший интерес представляют собой модификаторы, содержащие катализаторы процесса окисления. К таким катализаторам можно отнести различные металлы (Zn, Sn, Al, Fe, Co), соли минеральных и органических кислот или композиции на их основе. Каталитическое действие солей металлов переменной валентности обусловлено их способностью вступать в реакции с углеводородами с образованием свободных радикалов [2].

Процесс окисления модифицированного нефтяного гудрона проводили на лабораторной установке при температуре  $(245 \pm 2)^\circ\text{C}$ , удельном расходе воздуха  $1,0 \text{ дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{кг})$  и продолжительности окисления до 8 ч. В качестве модификаторов-катализаторов процесса окис-

ления были изучены стеарат железа, соли кобальта [4, 5].

Для установления кинетики процесса константу скорости окисления гудрона определяли по следующей формуле [6]:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{t_r^\tau}{t_r^0},$$

где  $K$  – константа скорости окисления,  $\text{ч}^{-1}$ ;  $\tau$  – продолжительность окисления, ч;  $t_r^\tau$  – температура размягчения окисленного битума при времени окисления  $\tau$ , °С;  $t_r^0$  – температура размягчения исходного сырья, °С.

Ранее были изучены зависимости температуры размягчения от продолжительности окисления нефтяного гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) [4], и показано, что введение в гудрон в качестве модификатора стеарата железа (III) оказывает каталитическое действие на процесс окисления, возрастающее с увеличением концентрации модификатора в сырье. Введение стеарата железа (III) в количестве 5,0 мас. % в сырье процесса окисления позволяет получать окисленный битума с температурой размягчения  $46^\circ\text{C}$  в 4 раза быстрее, чем из немодифицированного сырья.

На основании формулы рассчитаны константы скорости окисления гудрона в присутствии стеарата железа (III) в зависимости от продолжительности окисления (рис. 1).

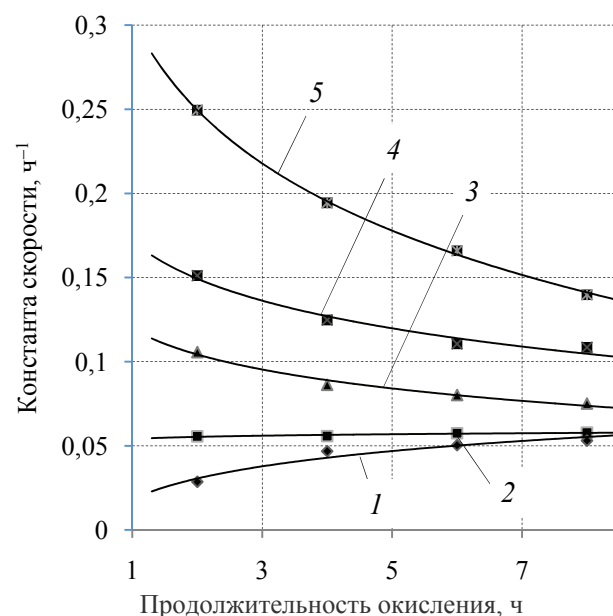


Рис. 1. Зависимость константы скорости окисления гудрона, модифицированного стеаратом железа (III), от продолжительности окисления:

1, 2, 3, 4, 5 – окисление гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0; 0,5; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % соответственно

Анализ зависимости константы скорости окисления от продолжительности показал, что введение стеарата железа (III) приводит к резкому увеличению скорости процесса в начальный момент времени, затем скорость снижается с увеличением продолжительности окисления.

Снижение скорости обусловлено побочными реакциями металлов переменной валентности в низшей степени окисления и пространственными затруднениями при превращении органических соединений ввиду их возрастающей молекулярной массы. Увеличение концентрации стеарата железа (III) в нефтяном гудроне приводит к возрастанию константы скорости до 8,7 раз в начальный момент времени и до 3,1 раза при продолжительности окисления 8 ч.

Кроме солей железа, как известно [2], на процесс окисления углеводородов значительное влияние оказывают соли кобальта. В процессах жидкофазного окисления углеводородов в качестве катализаторов в количестве 0,05–2,00 мас. % применяют в основном марганцевые и кобальтовые соли карбоновых кислот, что обусловлено их синергетическим эффектом, поэтому было целесообразно исследовать влияние как промышленных катализаторов процессов окисления (нафтенат кобальта), так и других солей кобальта (октоатов). Кроме этого, в процессе производства циклогексанона образуется катализаторный шлам, который содержит более 4 мас. % кобальта и также может быть использован в качестве катализатора окисления.

Исследование солей кобальта в качестве модификаторов нефтяного сырья показало, что введение в нефтяное сырье нафтената кобальта – промышленного катализатора процесса окисления циклогексана – в количестве 0,1–1,8 мас. % (0,005–0,090 мас. % в пересчете на кобальт) и октоата кобальта в количестве 1,8–3,6 мас. % (0,038–0,075 мас. % в пересчете на кобальт) приводит к сокращению продолжительности окисления в 1,1–1,3 раза (увеличение константы скорости в начальный момент времени до 2,1 раза), а при высоких концентрациях нафтената кобальта наблюдается ингибирование процесса окисления (снижение константы скорости в начальный момент окисления в 1,3 раза) [5] (рис. 2). Это обусловлено возрастающей ролью реакций обрыва цепи в процессе жидкофазного окисления с увеличением количества вводимого модификатора.

Поскольку каталитическое действие солей кобальта проявляется при небольших концентрациях, то аналогичный эффект проявляется и в присутствии кобальтсодержащего катализаторного шлама [5]. Характер действия кобальтсодержащего шлама на кинетику процесса приведен на рис. 3.

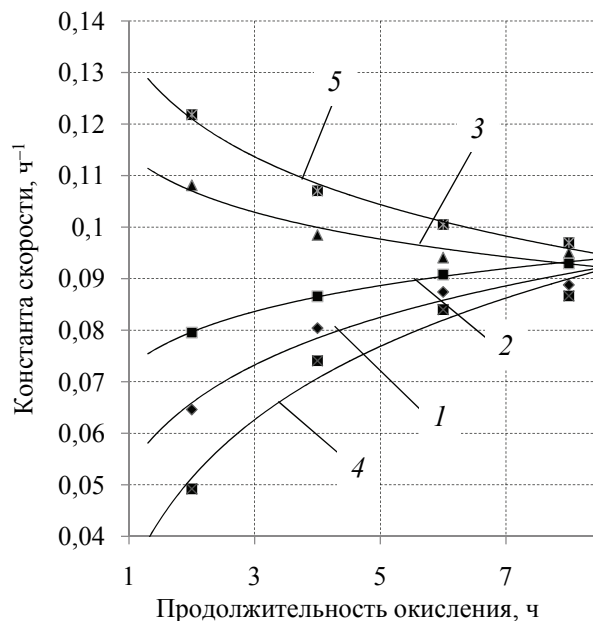


Рис. 2. Зависимость константы скорости окисления гудрона, модифицированного солями кобальта, от продолжительности окисления: 1 – окисление нефтяного гудрона; 2, 3, 4 – окисление гудрона, модифицированного нафтенатом кобальта в количестве 0,1; 1,8 и 2,8 мас. % соответственно; 5 – окисление гудрона, модифицированного октоатом кобальта в количестве 3,6 мас. %

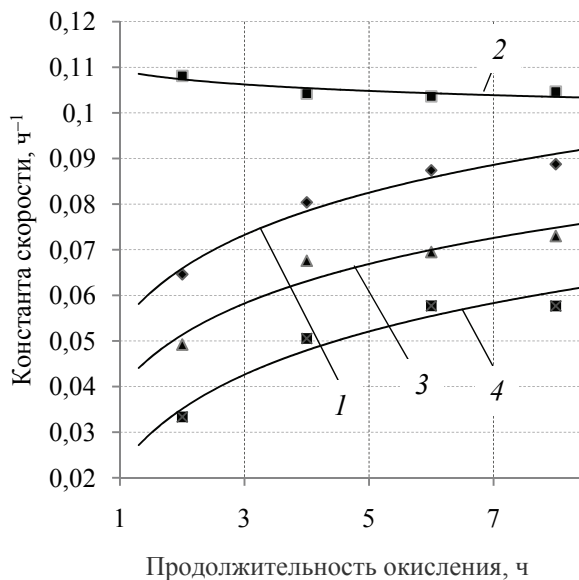


Рис. 3. Зависимость константы скорости окисления гудрона, модифицированного солями кобальта, от продолжительности окисления: 1, 2, 3, 4 – окисление гудрона, модифицированного катализаторным шламом в количестве 0; 0,11; 1,1 и 5,0 мас. % (0,005, 0,01 и 0,05 мас. % в пересчете на кобальт) соответственно

При введении катализаторного шлама в количестве 0,11 мас. % в нефтяное сырье наблюдается увеличение константы скорости в 1,7 раз

в начальный момент времени и в 1,2 раза при продолжительности окисления 8 ч. В случае использования модификатора в высоких концентрациях (5 мас. % на сырье) константа скорости снижается в 2 раза в начальный момент времени и в 1,5 раза при продолжительности окисления 8 ч.

Наиболее важными качественными показателями окисленных битумов, характеризующими их качественные свойства, являются температура размягчения и пенетрация.

На рис. 4 представлены зависимости температуры размягчения от пенетрации окисленных битумов, полученных из модифицированного и немодифицированного нефтяного гудрона.

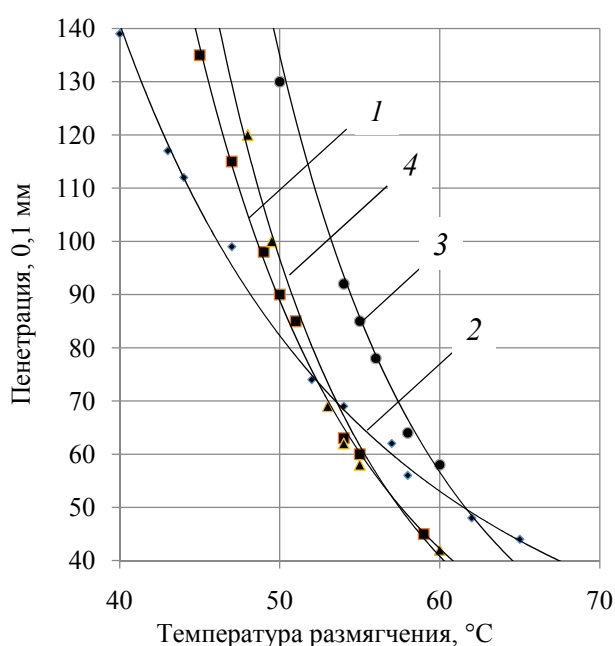


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от пенетрации:

1 – окисленный битум из немодифицированного нефтяного гудрона; 2 – окисленный битум из модифицированного гудрона стеаратом железа; 3 – окисленный битум из модифицированного гудрона нафтенатом кобальта; 4 – окисленный битум из модифицированного гудрона кобальтсодержащим шламом

Анализ представленных зависимостей показал, что при одинаковой температуре размягчения битумы, полученные из модифицированного нефтяного гудрона нафтенатом кобальта и кобальтсодержащего шлама, обладают большей пенетрацией, чем окисленные битумы из немодифицированного гудрона. При одинаковой пенетрации битумы, полученные из модифицированного нефтяного гудрона стеаратом железа, обладают меньшей температурой размягчения.

Полученные экспериментальные значения температуры размягчения, пенетрации, индекса

пенетрации и температура хрупкости характеризуют эксплуатационные свойства окисленных битумов.

Анализ значений этих параметров показал, что в результате окисления образуются битумы типа «золь-гель» и типа «гель» (в случае использования высоких концентраций катализаторов окисления). Битумы типа «золь-гель» обладают высокой температурой размягчения и эластичностью. Битумы типа «гель» характеризуются высокой температурой размягчения и низкой пластичностью, что приводит к повышенной хрупкости материала.

Введение в больших концентрациях модификатора, интенсифицирующего процесс окисления (стеарат железа, нафтенат кобальта), приводит к снижению пластичных свойств и температуры хрупкости, что оказывает негативное влияние на эксплуатационные свойства вяжущих на основе таких битумов, поэтому оптимальные концентрации таких модификаторов следует определять в зависимости от требований к готовому продукту.

Ранее проведенные исследования позволили установить оптимальные концентрации исследуемых модификаторов для получения окисленных битумов [4, 5]. Для более полной характеристики воздействия модификаторов на физико-химические свойства получаемых битумов для битумов, полученных из модифицированного сырья, были также определены такие показатели, как дуктильность, адгезия к минеральным наполнителям (мрамор) и температура вспышки.

Сравнение окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья исследуемыми модификаторами-катализаторами в оптимальных концентрациях, представлено в табл. 2.

Для оценки влияния модификаторов на скорость процесса окисления рассчитали эффект процесса ( $\Xi$ ) по следующей формуле [7]:

$$\Xi = \frac{K}{K_0},$$

где  $K$  – константа скорости окисления модифицированного гудрона,  $ч^{-1}$ ;  $K_0$  – константа скорости окисления немодифицированного гудрона,  $ч^{-1}$ .

По своим физико-химическим свойствам окисленные битумы, полученные из немодифицированного и модифицированного сырья в одинаковых условиях проведения процесса, могут существенно отличаться.

Введение 1,5 мас. % стеарата железа (III) в нефтяной гудрон обеспечивает сокращение продолжительности окисления практически в 2 раза при увеличении эффекта процесса в 1,54 раза. При этом по своим качественным характеристикам окисленные битумы соответствуют требованиям EN 12591.

Таблица 2

**Сравнительная характеристика битумов, полученных из гудрона  
с использованием модификаторов, проявляющих свойства катализаторов**

Показатель	Модификатор				
	Стеарат железа (III)		Катализаторный шлам		
Количество модификатора, мас. %	0	1,5	0	0,11	5,0
Кинетика процесса					
Время окисления до достижения 46°C по КиШ, ч	6,0	3,1	5,2	4,2	7,6
Константа скорости $K$ , $ч^{-1} \cdot 10^2$	5,340	8,230	7,320	7,770	6,557
Эффект процесса, $K / K_0$	—	1,54	—	1,06	0,90
Показатели качества					
Температура размягчения, °C	52,1	65,7	52,1	54,0	49,0
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	75,1	43,8	75,1	62,0	98,0
Индекс пенетрации	0,6	1,8	0,6	0,3	0,3
Температура хрупкости, °C	–13,7	8,3	–13,7	–14,0	–18,6
Дуктильность при 25°C, см	100	65	100	100	100
Адгезия к минеральным наполнителям, номер образца	1	1	1	1	1
Температура вспышки, °C	240	245	240	240	238
Растворимость, %	99	99	99	99	99
Содержание асфальтенов, мас. %	18,8	25,7	18,8	—	—
Содержание масел, мас. %	61,5	54,9	61,5	—	—
Содержание смол, мас. %	19,7	19,4	19,7	—	—
Дисперсность	0,23	0,35	0,23	—	—
Стойкость к затвердеванию:					
– изменение массы после прогрева, г	–0,13	–0,05	–0,13	–0,09	–0,07
– изменение температуры размягчения, °C	4,6	4,1	4,6	4,1	4,0
– остаточная пенетрация, %	76,5	81,1	76,5	75,2	78,0

Установлено, что введение кобальтсодержащих модификаторов позволяет улучшить термоокислительную стабильность получаемых окисленных битумов, снизить температуру хрупкости. Температура размягчения и пенетрация битума, содержащего катализаторный шлам, изменяются после прогрева в меньшей степени, чем битума, полученного из немодифицированного сырья, что указывает на защитное действие кобальтсодержащего шлама.

Ингибирование окислительных процессов за счет использования кобальтсодержащих модификаторов в высоких концентрациях (кобальтсодержащего шлама – более 5 мас. % на сырье) способствует увеличению долговечности окисленного битума при уменьшении эффекта процесса на 10%.

Анализ полученных кинетических кривых позволил установить следующее: наибольшее влияние на процесс окисления оказывает стеарат железа, позволяющий увеличить константу ско-

рости процесса до 8,7 раз; варьирование концентрации кобальтсодержащего модификатора в нефтяном гудроне позволяет как интенсифицировать, так и ингибировать процесс окисления.

**Заключение.** Установлено, что модификаторы, содержащие соли металлов переменной валентности, могут оказывать на процесс окисления каталитическое и ингибирующее действие в зависимости от концентрации их в нефтяном сырье. Стеарат железа (III) интенсифицирует процесс окисления, при содержании 5,0 мас. % в гудроне стеарата железа (III) константа скорости окисления возрастает в 8,7 раз. Действие на процесс окисления кобальтсодержащих модификаторов (промышленного катализатора окисления (нафтената кобальта), октоата кобальта и отходов производства, содержащих более 4 мас. % кобальта) носит двоякий характер: при малых концентрациях соли кобальта катализируют процесс окисления, а при больших – ингибируют.

### Литература

1. Володин Ю. А. Варианты углубления переработки нефти с помощью физико-химических воздействий: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.05. М., 1993. 161 с.
2. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1989. 432 с.
3. Афанасьева Н. Н. Регулирование физико-химических свойств и дисперсности сырья для производства окисленных битумов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.07. М., 1987. 25 с.
4. Шрубок А. О., Грушова Е. И., Нестерова С. В. Окисленные битумы из модифицированного сырья // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 92–95.

5. Использование отходов производства циклогексанона при получении окисленных битумов / А. И. Юсевич [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 25–29.
6. Мадумарова З. Р. Изучение влияния химического состава сырьевых компонентов на физико-химические свойства окисленных битумов и кинетику процесса: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Самара, 2006. 145 с.
7. Способ получения битума: пат. 2119523 Российская Федерация, С 10 С 3/ 00. / 97110330/04 / Н. Г. Евдокимова, В. В. Лобанов, Б. С. Жирнов, Е. М. Семенов, Ю. Х. Вольман, Р. Р. Гизатуллин, Ю. М. Шаульский; заявл. 17.06.1997, опубл. 27.09.1998. 4 с.

### References

1. Volodin Yu. A. *Varianty uglubleniya pererabotki nefiti s pomoshch'yu fiziko-khimicheskikh vozdeystviy*. Dis. ... kand. tekhn. nauk [Variants of deepening of oil refining by means of physical and chemical effects. Diss. of cand. of tech. sci.]. Moscow, 1993. 161 p.
2. Gun R. B. *Neftyanye bitumy* [Petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 432 p.
3. Afanas'yeva N. N. *Regulirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv i dispersnosti syr'ya dlya proizvodstva okislennykh bitumov*. Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk [Regulation of the physicochemical properties and the dispersion of raw material for the production of oxidized bitumen. Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Moscow, 1987. 25 p.
4. Shrubok A. O., Grushova E. I., Nesterova S. V. Oxidized bitumen modified by raw materials. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2012. no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 92–95 (In Russian).
5. Yusevich A. I., Shrubok A. O., Grushova E. I., Prokopchuk N. P. The use industrial wastes of cyclohexanone in the production of oxidized bitumen. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Refining and petrochemicals], 2012, no. 2, pp. 25–29 (In Russian).
6. Madumarova Z. R. *Izucheniye vliyaniya khimicheskogo sostava syr'yevykh komponentov na fiziko-khimicheskiye svoystva okislennykh bitumov*. Dis. ... kand. khim. nauk [The study of the influence of the chemical composition of raw materials on the physicochemical properties of oxidized bitumen and process kinetics. Diss. of cand. of chem. sci.]. Samara, 2006. 145 p.
7. Evdokimova N. G., Lobanov V. V., Zhirnov B. S., Semenov E. M., Vol'man Yu. Kh., Gizatullin R. R., Shaul'skiy Yu. M. *Sposob polucheniya bituma* [A method of bitumen producing]. Patent RF, no. 2119523, 1998.

### Информация об авторах

**Шруббок Александра Олеговна** – младший научный сотрудник кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rala@tut.by

**Грушова Евгения Ивановна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

### Information about the authors

**Shrubok Alexandra Olegovna** – Junior Researcher, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rala@tut.by

**Grushova Evgeniya Ivanovna** – DSc (Engineering), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Поступила 19.02.2016